

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272816

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-083148

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI
NISHIJIMA SHIGETOSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in fixing property, light transmitting property and resistance against toner spent with which a sharp high-quality image can be obtained and which can be used for various kinds of toner and particularly, which gives a significant effect when used for color toner.

SOLUTION: A specified cyclic olefin polymer is used as the binder resin for the electrostatic charge image developing toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development characterized by consisting of at least one sort of annular olefin system polymers with which this binding resin is chosen from following (A), (B), (C), and (D) in the toner for electrostatic-charge image development which consists of binding resin and a coloring agent at least.

(A) The polymer of a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound, or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, (B) The polymer which comes to hydrogenate the ring of the polymer of a vinyl aromatic hydrocarbon system compound at least 30%, Or the copolymer which comes to hydrogenate the ring of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer at least 30%, (C) The hydrogenation object of the polymer of a monocycle annular monoolefin system compound or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, and the polymer of (D) monocycle annular conjugated diene system compound, or hydrogenation object of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by said annular olefin system polymer being what has at least a kind of functional group chosen from a carboxyl group, a hydroxyl group, and the amino group.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic-charge image development. It is related with the toner using an annular olefin system polymer in more detail.

[0002]

[Background of the Invention] The request of a clear and good copy image light transmission nature, offset nature, and fixable is increasing increasingly high-definition against the background of the breadth of office-automation-izing about an electrostatic-charge image development type copying machine and a printer. In such a copying machine and a printer, after supplying a toner to the electrostatic-charge image on latent-image support and obtaining ****, the toner image is imprinted to a regular paper or a transparency sheet, and this is fixed. Although light transmission nature is obtained in ** Li and the latter by the situation that in the case of the former the light transmission nature of a toner and clear nature are not fully obtained, and cannot obtain a high-definition image easily in connection with it although many styrene acrylic resin and polyester resin are used as current and binding resin, since resin wears yellow, clear nature has a fault.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in view of said trouble to offer the toner in the dry type binary system which is more highly defined, namely, was excellent in fixable, a mold-release characteristic, light transmission nature, and clear nature, the dry type nonmagnetic one component system, dry type magnetism one component system, and liquid toner development agent of an electrostatic-charge image development type copying machine and the copy image of a printer.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The toner for electrostatic-charge image development which this invention consists of binding resin and a coloring agent at least, and consists of at least one sort of annular olefin system polymers with which binding resin is chosen from following (A), (B), (C), and (D) is offered.

(A) The polymer of a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound, or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, (B) The polymer which comes to hydrogenate the ring of the polymer of a vinyl aromatic hydrocarbon system compound at least 30%, Or the copolymer which comes to hydrogenate the ring of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer at least 30%, (C) The hydrogenation object of the polymer of a monocycle annular monoolefin system compound or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, and the polymer of (D) monocycle annular conjugated diene system compound, or hydrogenation object of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer.

[0005] The toner for electrostatic-charge image development said whose annular olefin system polymer is what has at least a kind of functional group chosen from a carboxyl group, a hydroxyl group, and the amino group is the desirable mode of this invention.

[0006]

[The concrete gestalt of invention implementation] Hereafter, this invention is explained in detail. The toner for electrostatic-charge image development of this invention is a toner for electrostatic-charge image development which consists of binding resin and a coloring agent at least, and contains a specific annular olefin system polymer as binding resin. As such a polymer, at least one sort of annular olefin system polymers chosen from following (A), (B), (C), and (D) are mentioned.

(A) The polymer of a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound, or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, (B) The polymer which comes to hydrogenate the ring of the polymer of a vinyl aromatic hydrocarbon system compound at least 30%, Or the copolymer which comes to hydrogenate the ring of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer at least 30%, (C) The hydrogenation object of the polymer of a monocycle annular monoolefin system compound or the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer, and the polymer of (D) monocycle annular conjugated diene system compound, or hydrogenation object of the copolymer of this compound and a copolymerizable monomer.

[0007] vinyl -- the vinyl alicycle group hydrocarbon system compound which is the monomer of the alicycle group hydrocarbon system (**) (polymer A) vinyl alicycle group hydrocarbon system (**) polymer (A) is a compound which has the structure which the cycloalkyl radical of a monocycle, the alkylation cycloalkyl radical, the cyclo alkenyl radical, or the alkylation cyclo alkenyl radical combined with the vinyl group or alpha-alkylation vinyl group.

[0008] As such a compound, the compound with which the alpha position of a vinyl cyclobutane, a vinyl cyclopentane, a vinyl cyclohexane, vinyl cycloheptane, vinyl cyclooctane, and the vinyl group of these compounds was permuted by alkyl groups, such as methyl, ethyl, and propyl, can be illustrated. Moreover, vinyl cyclohexene derivatives, such as 4-vinylcyclohexene, 4-isopropenyl hexene, 1-methyl-4-vinylcyclohexene, a 1-methyl-4-isopropenyl cyclohexene, 2-methyl-4-vinylcyclohexene, and a 2-methyl-4-isopropenyl hexene, can also be illustrated.

[0009] The polymerization of the above-mentioned compound can also be carried out independently, and it can also be copolymerized combining two or more sorts. Moreover, the above-mentioned compound and other copolymerizable monomers can also be combined and copolymerized in the range which does not spoil the meaning of this invention.

[0010] As a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound and other copolymerizable monomers, nonconjugated diene [like three or more alpha olefins, a butadiene, conjugated diene like an isoprene, and ethylidene norbornene] whose carbon number like a propylene and a butene is, acrylonitrile, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, acrylic ester, methacrylic ester, maleimide, vinyl acetate, a vinyl chloride, etc. can be illustrated. It is desirable to use an alpha olefin especially, and since flexibility and shock resistance can be given if it combines with a monomer like especially a propylene and a butene, it is desirable. As for such a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound and other copolymerizable monomers, it is more preferably desirable to be used at 0-90-mol a rate used as % 0-95-mol% to a monomer total amount.

[0011] There is especially no limit in the polymerization method for obtaining a vinyl alicycle group hydrocarbon system (**) polymer (A), and it can apply polymerization methods, such as a well-known radical polymerization, coordinated anionic polymerization (Ziegler polymerization), cationic polymerization, and anionic polymerization, to it.

[0012] The vinyl aromatic hydrocarbon system compound as a monomer of the vinyl aromatic hydrocarbon system (**) (polymer B) vinyl aromatic hydrocarbon system (**) polymer (B) is a compound which the aromatic hydrocarbon substituent combined with the vinyl group or alpha-alkylation vinyl group.

[0013] As such a compound, styrene, alpha methyl styrene, alpha-ethyl styrene, alpha-propyl styrene, alpha-isopropyl styrene, alpha-t-butyl styrene, 2-methyl styrene, 3-methyl styrene, 4-methyl styrene, 2, 4-diisopropyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, 4-t-butyl styrene, 5-t-butyl-2-methyl styrene, monochlorostyrene, dichloro styrene, mono-FUROORO styrene, 4-phenyl styrene, vinyl naphthalene, a vinyl anthracene, etc. can be illustrated.

[0014] The polymerization of the above-mentioned compound can also be carried out independently, and it can also be copolymerized combining two or more sorts. Moreover, the above-mentioned compound and other copolymerizable monomers can also be combined and copolymerized in the range which does not spoil the meaning of this invention.

[0015] As a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound and other copolymerizable monomers, nonconjugated diene [like three or more alpha olefins, a butadiene, conjugated diene like an isoprene, and ethylidene norbornene] whose carbon number like a propylene and a butene is, acrylonitrile, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, acrylic ester, methacrylic ester, maleimide, vinyl acetate, a vinyl chloride, etc. can be illustrated. It is desirable to use an alpha olefin especially, and since flexibility and shock resistance can be given if it combines with a monomer like especially a propylene and a butene, it is desirable.

[0016] As for such a vinyl alicycle group hydrocarbon system compound and other copolymerizable monomers, it is more preferably desirable to be used at 0-90-mol a rate used as % 0-95-mol% to a monomer total amount. A polymerization method can apply the polymerization method of the above (A), and the same approach.

[0017] Thus, the obtained polymer can obtain a desired vinyl aromatic hydrocarbon system (**) polymer (B) by hydrogenating a ring by the well-known approach. The approach of hydrogenation can illustrate the approach which can apply a well-known approach conventionally, for example, is indicated by JP,7-247321,A, the U.S. Pat. No. 5,612,422 number official report, etc. The rate of hydrogenation of the ring in a polymer (it measures by NMR) is 90% or more more preferably 60% or more 30% or more.

[0018] The monocycle annular monoolefin system compound which is the monomer of the monocycle annular monoolefin system (**) (polymer C) monocycle annular monoolefin system (**) polymer (C) is the annular monoolefin of the monocycle which may have the substituent, for example, cyclobutene, cyclopentene, a cyclohexene, cyclooctane, etc. can be mentioned.

[0019] The polymerization of the above-mentioned compound can also be carried out independently, and it can also be copolymerized combining two or more sorts. Moreover, the above-mentioned compound and other copolymerizable monomers can also be combined and copolymerized in the range which does not spoil the meaning of this invention.

[0020] Nonconjugated diene like conjugated diene; ethylidene norbornene like ethylene, a propylene, a butene; butadiene, and an isoprene as a monocycle annular monoolefin system compound and other copolymerizable monomers; acrylonitrile, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, acrylic ester, methacrylic ester, maleimide, vinyl acetate, a vinyl chloride, etc. can be illustrated. As for such a monocycle annular monoolefin system compound and other copolymerizable monomers, it is more preferably desirable to be used at 0-90-mol a rate used as % 0-95-mol% to a monomer total amount.

[0021] Especially a limit does not have a polymerization method for obtaining a monocycle annular monoolefin system (**) polymer (C), and the well-known approach of carrying out the addition polymerization of the monomer containing an annular monoolefin system compound can be used for it.

[0022] The monocycle annular conjugated diene system compound as a monomer of the monocycle annular conjugated diene system (**) (polymer D) monocycle annular conjugated diene system (**) polymer (D) is the monocycle annular conjugated diene which may have the substituent, for example, can mention a cyclopentadiene, cyclohexadiene, cycloheptadiene, cyclo-octadiene, etc.

[0023] The polymerization of the above-mentioned compound can also be carried out independently, and it can also be copolymerized combining two or more sorts. Moreover, the above-mentioned compound and other copolymerizable monomers can also be combined and copolymerized in the range which does not spoil the meaning of this invention.

[0024] Nonconjugated diene like conjugated diene; ethylidene norbornene like ethylene, a propylene, a butene; butadiene, and an isoprene as a monocycle annular conjugated diene system compound and other copolymerizable monomers; acrylonitrile, an acrylic acid, methacrylic acid, a maleic anhydride, acrylic ester, methacrylic ester, maleimide, vinyl acetate, a vinyl chloride, etc. can be illustrated. As for such a monocycle annular conjugated diene system compound and other copolymerizable monomers, it is more preferably desirable to be used at 0-90-mol a rate used as % 0-95-mol% to a monomer total amount.

[0025] There is especially no limit in a polymerization method, and the well-known approach of carrying out the addition polymerization of the monomer containing an annular conjugated diene system compound can be adopted.

[0026] Thus, the obtained polymer can obtain a desired monocycle annular conjugated diene system (**) polymer (D) by hydrogenating by the well-known approach. Specifically, the hydrogenation object which consists of poly cyclohexadiene and it can be obtained using the approach currently indicated by JP,11-106571,A. (**) As for the rate of hydrogenation of the double bond in the hydrocarbon ring contained in a polymer (it measures by NMR), it is preferably desirable more preferably that it is 90% or more 60% or more 30% or more.

[0027] the weight average molecular weight (Mw) measured with the gel permeation chromatography (GPC) of said annular olefin system polymer (A) - (D) used for this invention -- polystyrene molecular weight conversion -- 5,000-1,000,000 -- desirable -- 10,000-500,000 -- it is 15,000-300,000 more preferably and molecular weight distribution (number average molecular weight which measured Mw/Mn; Mn by GPC) are 2.0 or less more preferably 3.0 or less 5.0 or less. 60-180 degrees C (it measures by Tg; DSC) of 50-200 degrees C of glass transition temperature are in the range of 70-150 degrees C more preferably.

[0028] As for the limiting viscosity [eta] measured in 135 degrees C of said annular olefin system polymer (A) - (D) used for this invention, and a decalin, it is desirable that it is 0.01 - 20 dl/g, and it is 0.05 - 5 dl/g still more preferably 0.03 to 10 dl/g more preferably.

[0029] In addition, glass transition temperature can be adjusted by adding a plasticizer. The compound which adds to this polymer and may lower glass transition temperature as a plasticizer added in order to adjust the glass transition temperature of said polymer can use all without a limit. As such a compound, process oil, such as a liquid paraffin, spindle oil, and petroleum of naphthene series, A squalane, a terpene system compound like a limonene, stearin acid, oleic acid, Higher fatty acids, such as a palmitic acid, the Millis Chill acid, and an erucic acid, said higher fatty acid, and a methanol, Monohydric alcohol, such as ethanol, propanol, and a butanol, ethylene glycol, Divalent [, such as propylene glycol, tetramethylene glycol, and 2-butene-1,4-diol], The amide formed of ester, said higher fatty acid, an amine, or a hydroxy amine with polyhydric alcohol like trihydric alcohol, such as a glycerol, pentaerythritol, and a sorbitol can be illustrated.

[0030] Other resin and an additive can be blended with annular olefin system polymer (A) - (D) used by this invention within limits which do not spoil the purpose of this invention if needed. As such resin and an additive, a rubber component, other resinous principles, petroleum resin, a wax, a heat-resistant stabilizer, a weathering stabilizer, light stabilizer-proof, an antistatic agent, a slipping agent, an anti blocking agent, an antifogger, a nucleating additive, lubricant, the color that absorbs only the light of specific wavelength, a pigment, natural oil, synthetic oil, a wax, or the bulking agent of translucency is raised.

[0031] Although the annular olefin system polymer chosen from aforementioned (A) - (D) may be independently used when using the annular olefin system polymer of this invention as binding resin, it is more desirable to mix and use a polymer with low molecular weight and a polymer with high molecular weight. as a polymer with such low molecular weight -- weight average molecular weight -- 1000 to 30,000 -- the limiting viscosity [eta] preferably measured in η Li, 135 degrees C, and a decalin in the range of 4000 to 20,000 is less than 0.25 dl/g, 30,000 more than weight division-into-equal-parts η of a polymer with high molecular weight is in the range of 30,000 to 500,000 preferably, and limiting viscosity [eta] is 0.25 or more dl/g.

[0032] The polymer of the above-mentioned amount of macromolecules gives viscosity to a toner, and, thereby, raises the adhesive property to copied base materials, such as the offset prevention effectiveness, paper, and a film. The polymer of low molecular weight raises the melting fluidity of a toner to it, and the toner property which needs melting and coagulation behavior in an instant is satisfied. However, if the amount of this amount polymer of macromolecules used becomes 50% or more, homogeneity kneading nature will fall to the degree of pole, and it will cause trouble to the toner engine performance. That is, high definition, i.e., fixing reinforcement, is high, and the clear image excellent in heat responsibility is no longer obtained.

[0033] Said annular olefin system polymer (A) The heat response nature of - (D) which is a requirement as a toner since molecular weight distribution are comparatively narrow is quick, and it can manufacture a toner with high fixing reinforcement. Moreover, since transparency is excellent, it is usable to a color toner as well as polyester resin. moreover, the polymer concerned -- DSC -- in measurement by law, the heat of fusion is very small and it can also be expected that the energy expenditure for fixing will be reduced sharply.

[0034] In this invention, the toner which mixed annular olefin system polymer (A) - (D) which satisfies the aforementioned property, and other resin, and was used as binding resin is also excellent in high definition, i.e., fixing reinforcement, and realizes a clear image. in this case, the operating rate of the annular olefin system polymer in binding resin, and other resin -- the former -- the 1 - 100 weight section -- desirable -- 20 - 90 weight section -- further -- desirable -- 50 - 90 weight section and the latter -- 0 - 99 weight section -- it is preferably desirable 10 - 80 weight section and to consider as 10 - 50 weight section still more preferably. When the former is made under into 1 weight section, it becomes difficult to obtain a high definition image.

[0035] Moreover, compatibility with other resin, and the dispersibility of a pigment and adhesion with paper can be raised by introducing an acid anhydrous radical like a maleic anhydride and an acrylic acid, a carboxyl group, and its ester into an annular olefin system polymer with a melting air-oxidation method or a graft degeneration method. Moreover, the same improvement is realizable also by introducing a hydroxyl group, the amino group, and a polar functional group like an epoxy group by the known approach. Furthermore, it can raise fixable by making metal salts, such as a polymer which has the above functional groups, a sodium carbonate and a calcium carbonate, and a zinc chloride, react, introducing the ion structure of cross linkage, or making the cross linking agent and organic peroxide like a divinylbenzene and diallyl phthalate react, and introducing the structure of cross linkage.

[0036] The toner for electrostatic-charge image development of this invention can add a coloring agent, a charge regulator, and the additive of a release agent and others to the above-mentioned binding resin, and can obtain them by approaches, such as grinding, well-known approach, for example, kneading, and a classification, conventionally, and a plasticizer etc. is added further if needed.

[0037] In this case, as a coloring agent, well-known things, such as carbon black, diazo yellow, copper-phthalocyanine-blue, Quinacridone, and carmine 6B, monoazo red, and perylene, can be used conventionally.

[0038] Moreover, as a charge regulator, well-known things, such as the Nigrosine color, a fatty-acid denaturation Nigrosine color, a metal-containing Nigrosine color, an alloy group fatty-acid denaturation Nigrosine color, 3, a chromium complex of a 5-G tert-butyl salicylic acid, quarternary ammonium salt, triphenylmethane dye, and an azo chromium complex, can be used conventionally.

[0039] In addition, to the toner of this invention, in order to raise the offset tightness in heating roller fixing if needed, the melting point can add preferably a well-known functional grant agent and the wax which is 60-170 degrees C. As a wax of the above-mentioned melting point, carnauba wax, a montan wax, glycerol monostearate, polyethylene wax, a polypropylene wax, etc. are mentioned, for example.

[0040] Furthermore, to the toner of this invention, the lubricant which consists of fatty-acid metal salts, such as plasticizers, such as colloidal silica, an aluminum oxide, and titanium oxide, and barium stearate, calcium stearate, lauric-acid barium, can also be added.

[0041] The toner of this invention can be used as an one component system developer and a toner of a binary system developer. Furthermore, magnetic powder is made to mix, it can be used as an one component system magnetism toner, and the toner of this invention can also be used as a toner for full color.

[0042]

[Effect of the Invention] The toner for electrostatic-charge image development of this invention becomes what was excellent in fixable, light transmission nature, and toner-proof SUPENTO nature since at least one sort of specific annular olefin system polymers were included as binding resin, the image of clear high quality can be obtained, and the description is demonstrated when it is used especially for a color toner.

[0043]

[Example] An example is given to below and this invention is explained to it still more concretely. This invention is not restricted at all by these examples.

By 18,000, number average molecular weight (Mn) teaches [Mw/Mn] 15,200, weight average molecular weight (Mw) teaches polystyrene 240g of 1.18, cyclohexane 1000g, and 36g (at the time of 40% nickel η the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, a silica, alumina support) of hydrogenation catalysts to the autoclave made from stainless steel of 5l. of the <example 1 of reference> content volume, and the nitrogen purge of the inside of a system is carried out. Subsequently, a hydrogenation reaction is performed by 230 degrees C and hydrogen pressure 45 kg/cm² for 8 hours, stirring the inside of a system at the rate of 1000rpm. In addition to the methanol of an overlarge, the polymer was deposited, after filtering reaction mixture with cerite after hydrogenation reaction termination and adding 4000g of cyclohexanes. The physical properties of the obtained polymer were Tg:138 degree C and consistency:0.95 g/cm³ Mn:4,200, Mw:7,800, Mw/Mn:1.85, and rate:of hydrogenation 100%. Subsequently, liquid paraffin % was scoured to the resin obtained by doing in this way, and the glass transition point was adjusted to 80-degreeC.

[0044] By 130,000, number average molecular weight (Mn) teaches [Mw/Mn] 110,000, weight average molecular weight teaches polystyrene 240g of 1.18, cyclohexane 1000g, and 36g (at the time of 40% nickel η the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make, a silica, alumina support) of hydrogenation catalysts to the autoclave made from stainless steel of 5l. of the <example 2 of reference> content volume, and the nitrogen purge of the inside of a system is carried out. Subsequently, a hydrogenation reaction is performed

by 230 degrees C and hydrogen pressure 45 kg/cm² for 8 hours, stirring the inside of a system at the rate of 1000rpm. In addition to the methanol of an overlage, a polymer is deposited, after filtering reaction mixture with cerite after hydrogenation reaction termination and adding 4000g of cyclohexanes. The physical properties of the obtained polymer are Tg:140 degree C and consistency:0.95 g/cm³ Mn:43,000, Mw:87,000, Mw/Mn:1.85, and rate:of hydrogenation100%. Subsequently, the liquid paraffin was scoured to the resin obtained by doing in this way, and the glass transition point Tg was adjusted to 83-degreeC.

[0045] <Evaluation> The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed.

(1) The sample which all copied the copy rate using the toner prepared by the formula fixable [each] and fixing temperature to recycled paper by 10-degree-C unit in [ten sheet] part 110-140 degrees C for /was rubbed 10 times with the rubber using the abrasion resistance test machine. About the sample, printing concentration was measured with a Macbeth style reflection density meter. It expressed with the ratio (%) to the concentration before rubbing the printing concentration after friction. It judged on the following criteria using the minimum value of the measured value in each temperature.

O : the minimum value was 75% or more.

** : The minimum value was less than 75% 65% or more.

x : The minimum value was less than 65%.

[0046] (2) The data copied to image visibility recycled paper were measured with the image sample by Dataquest, Inc. The thin line resolution and gray scale of a copy image were made into the judgment item, and it judged by the following criteria.

Thin-line resolving power: O:thin line resolving power was 301 or more dots per inch.

** : Thin line resolving power was 201 to 300 dots per inch.

x : Thin line resolving power was 200 or less dots per inch.

Gray scale: The reflection density ratio between the image samples and copy images which were measured the whole step of O:each gray scale was 75% or more. ** : The above-mentioned reflection density ratio was less than 75% 65% or more.

x : The above-mentioned reflection density ratio was less than 65%.

[0047] (3) The sheet-like sample of 100 micrometers of thickness was respectively created using the Magenta color toner prepared by the formula of a light transmission nature example and the example of a comparison. The light transmission in 624nm was measured and it judged on the following criteria.

O : light transmission was 11% or more.

** : Light transmission was less than 11% 8% or more.

x : Light transmission was less than 8%.

[0048] (4) Measure specified quantity ON ** and 5g of toner adhesion carriers which carried out one-week churning / friction processing for a toner and a ferrite carrier in a toner-proof SUPENTO nature developer box. It is put into soapy water, static electricity removes the toner which carried out surface adhesion, and only carrier magnetism powder is taken out with a magnet. The magnetic powder was immersed into the acetone, dissolution removal of the SUPENTO toner of surface welding was carried out, the weight change before and behind immersion processing was measured, and it judged on the following criteria.

O : weight change was less than 2%.

** : Weight change was less than 0.2 - 0.5%.

x : Weight change was 0.5% or more.

[0049] (5) It evaluated with the rate of shelf-life toner condensation. After taking toner 2g to a sample tubing and tapping 500 times by the tapping DIN sir, it is left under 60-degreeC and 20%RH for 2 hours. This was put into the screen of 48 meshes, and the screen measured the rate of the amount of toners which remained on a mesh by fixed vibration, and it considered as the rate of toner condensation. The rate of toner condensation was judged on the following criteria.

O : the rate of condensation was less than 15 % of the weight.

O : it was less than 15 - 45 % of the weight of rates of following condensation.

** : The rate of condensation was less than 45 - 60 % of the weight.

x : The rate of condensation was 60 % of the weight or more.

[0050] 5 % of the weight of <example 1> charge regulators, 2.5 % of the weight (Mw:4600, Mn:1000, Tm:75-degreeC) of polyethylene wax, 87 % of the weight of resin of the example 1 of reference is mixed as 0.5 % of the weight of hydrophobic silicas, 5 % of the weight of Magenta pigments, and binding resin. After having carried out cooling coagulation after carrying out melting kneading at 130 degrees C with 2 rolls, carrying out coarse grinding of it and detailed--ization-classifying with a jet mill, it prepared in mean particle diameter of about 10 micrometers, and the toner was created. The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0051] 5 % of the weight of <example 2> charge regulators, 2.5 % of the weight (Mw:4600, Mn:1000, Tm:75-degreeC) of polyethylene wax, 57 % of the weight of resin of the example 1 of reference and 30 % of the weight of resin of the example 2 of reference are mixed as 0.5 % of the weight of hydrophobic silicas, 5 % of the weight of Magenta pigments, and binding resin. After having carried out cooling coagulation after carrying out melting kneading at 130 degrees C with 2 rolls, carrying out coarse grinding of it and detailed--ization-classifying with a jet mill, it prepared in mean particle diameter of about 10 micrometers, and the toner was created. The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0052] 40 % of the weight of <example 3> magnetism powder, 5 % of the weight of charge regulators, 2.5 % of the weight (Mw:4600, Mn:1000, Tm:75-degreeC) of polyethylene wax, Consider as 0.5 % of the weight of hydrophobic silicas, 2.0 % of the weight of calcium carbonates, and binding resin, and 50 % of the weight is mixed for the resin of the example 1 of reference. After having carried out cooling coagulation after carrying out melting kneading at 150 degrees C with 2 rolls, carrying out coarse grinding of it and detailed--ization-classifying with a jet mill, it prepared in mean particle diameter of about 10 micrometers, and the toner was created. The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0053] The toner was obtained by the same approach as an example 1 except [all] using polyester resin (the Kao Corp. make, tough ton TMNE2155) as <example 1 of comparison> binding resin. The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0054] The toner was obtained by the same approach as an example 1 except [all] using styrene acrylic resin (the Nippon Carbide Industries make, NC100) as <example 2 of comparison> binding resin. The prepared toner was put into the commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0055] The toner was obtained by the same approach as an example 1 except [all] using the random copolymer (Mw:6000, Mn:3200, Tg:65-degreeC) of ethylene and norbornene as <example 3 of comparison> binding resin. The prepared toner was put into the

commercial electrophotography copying machine, and the performance test was performed. The result is collectively shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

	定着性	画像鮮明度		光透過性	耐トナー スベント 性	保存性
		細線解像力	グレース ケール			
実施例 1	○	○	○	○	○	◎
実施例 2	○	○	○	○	○	◎
実施例 3	○	○	○	—	○	◎
比較例 1	×	△	△	○	×	○
比較例 2	×	×	×	×	×	○
比較例 3	○	○	○	○	○	△

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-272816

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 2000-083148

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : HIROSE TOSHIYUKI
NISHIJIMA SHIGETOSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner excellent in fixing property, light transmitting property and resistance against toner spent with which a sharp high-quality image can be obtained and which can be used for various kinds of toner and particularly, which gives a significant effect when used for color toner.

SOLUTION: A specified cyclic olefin polymer is used as the binder resin for the electrostatic charge image developing toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-272816
(P2001-272816A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 2 1 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-83148 (P2000-83148)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成12年3月24日 (2000.3.24)	(72) 発明者	広瀬 敏行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	西島 茂俊 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)
		Fターム (参考)	2H005 AA01 AA21 CA02 CA03 CA13 CA15 DA04 DA10

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れ、鮮明な高品質の画像を得ることができ、しかも各種トナーに適用できる上に、特にカラートナーに使用したときに大きな効果を発揮し得る静電荷像現像用トナーを提供する

【解決手段】 結着樹脂として特定の環状オレフィン系重合体を使用する静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂および着色剤からなる静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂が下記

(A)、(B)、(C)および(D)より選ばれる少なくとも1種の環状オレフィン系重合体からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【請求項2】前記環状オレフィン系重合体が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、環状オレフィン系重合体を用いるトナーに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】静電荷像現像式複写機及びプリンターに関し、オフィスオートメーション化の広がりを背景に、高品位な、即ち鮮明且つ光透過性、オフセット性、定着性の良い複写画像の要請が益々高まりつつある。このような複写機及びプリンターにおいては、潜像担持体上の静電荷像にトナーを供給して顕像を得た後、そのトナー像を普通紙若しくはOHP用フィルム等に転写し、これを定着させている。現在、結着樹脂としてスチレン・アクリル樹脂、ポリエステル樹脂が多く用いられているが、前者の場合トナーの光透過性、鮮明性が十分に得られず、それに伴って高品位な画像を得にくい状況にあり、後者において光透過性は得られるが樹脂が黄味を帯びているため鮮明性に欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記問題点に鑑み、静電荷像現像式複写機及びプリンターの複写画像のより高品位な、即ち定着性、離型性、光透過性、鮮明性に優れた乾式二成分系、乾式非磁性一成分系、乾式磁性一成分系及び液体トナー現像剤におけるトナーを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂および着色剤からなり、結着樹脂が下記(A)、(B)、(C)および(D)より選ばれる少なくとも1

種の環状オレフィン系重合体からなる静電荷像現像用トナーを提供する。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【0005】前記環状オレフィン系重合体が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有するものである静電荷像現像用トナーは、本発明の好ましい態様である。

【0006】

【発明実施の具体的な形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤からなる静電荷像現像用トナーであって、結着樹脂として特定の環状オレフィン系重合体を含む。このような重合体としては、下記(A)、(B)、(C)および(D)より選択される少なくとも1種の環状オレフィン系重合体が挙げられる。

(A) ビニル脂環族炭化水素系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、(B) ビニル芳香族炭化水素系化合物の重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の芳香環を少なくとも30%水素添加してなる共重合体、(C) 単環環状モノオレフィン系化合物の重合体、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体、および(D) 単環環状共役ジエン系化合物の重合体の水素添加物、または該化合物と共重合可能な単量体との共重合体の水素添加物。

【0007】ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A)

ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A)の単量体であるビニル脂環族炭化水素系化合物とは、ビニル基または α -アルキル置換ビニル基に、単環のシクロアルキル基、アルキル置換シクロアルキル基、シクロアルケニル基、またはアルキル置換シクロアルケニル基が結合した構造を有する化合物である。

【0008】このような化合物としては、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、およびこれらの化合物のビニル基の α 位が、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基で置換された化合物などが例示できる。また、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルヘキセン、1-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペ

ニルヘキセンなどのビニルシクロヘキセン誘導体も例示できる。

【0009】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0010】ビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体としては、プロピレン、ブテンのような炭素数が3以上の α -オレフィン、ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン、エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。なかでも α -オレフィンを用いるのが好ましく、特にプロピレン、ブテンのような単量体と組み合わせると柔軟性や耐衝撃性を付与できるので好ましい。このようなビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0011】ビニル脂環族炭化水素系(共)重合体(A)を得るための重合方法に特に制限はなく、公知のラジカル重合、配位アニオン重合(チーグラー重合)、カチオン重合、アニオン重合などの重合方法が適用できる。

【0012】ビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B) ビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B)の単量体としてのビニル芳香族炭化水素系化合物とは、ビニル基または α -アルキル置換ビニル基に、芳香族炭化水素置換基が結合した化合物である。

【0013】このような化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -*tert*-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*tert*-ブチルスチレン、5-*tert*-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフロオロスチレン、4-フェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を例示することができる。

【0014】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0015】ビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体としては、プロピレン、ブテンの様な炭素数が3以上の α -オレフィン、ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン、エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタ

アクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。なかでも α -オレフィンを用いるのが好ましく、特にプロピレン、ブテンのような単量体と組み合わせると柔軟性や耐衝撃性を付与できるので好ましい。

【0016】このようなビニル脂環族炭化水素系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。重合方法は、前記(A)の重合法と同様の方法が適用できる。

【0017】このようにして得られた重合体は、公知の方法で芳香環を水素添加することにより所望のビニル芳香族炭化水素系(共)重合体(B)を得ることができる。水素添加の方法は、従来公知の方法が適用でき、例えば、特開平7-247321号公報、米国特許5,612,422号公報等に記載されている方法などを例示できる。重合体中の芳香環の水素添加率(NMRにより測定)は、30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは90%以上である。

【0018】単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C) 単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C)の単量体である単環環状モノオレフィン系化合物とは、置換基を有していてもよい単環の環状モノオレフィンであって、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどを挙げることができる。

【0019】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0020】単環環状モノオレフィン系化合物と共重合可能な他の単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。このような、単環環状モノオレフィン系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0~95モル%、より好ましくは0~90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0021】単環環状モノオレフィン系(共)重合体(C)を得るための重合方法は、特に制限はなく、環状モノオレフィン系化合物を含む単量体を付加重合する公知の方法が採用できる。

【0022】単環環状共役ジエン系(共)重合体(D) 単環環状共役ジエン系(共)重合体(D)の単量体としての単環環状共役ジエン系化合物は、置換基を有していてもよい単環環状共役ジエンであって、例えばシクロペンタ

ジェン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエンなどを挙げることができる。

【0023】上記の化合物は、単独で重合することもできるし、2種以上を組み合わせ共重合することも可能である。また、上記の化合物と共重合可能な他の単量体を本発明の趣旨を損なわない範囲で組み合わせ共重合することもできる。

【0024】単環環状共役ジエン系化合物と共重合可能な他の単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン；ブタジエン、イソブレンのような共役ジエン；エチリデンノルボルネンのような非共役ジエン；アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイミド、酢酸ビニル、塩化ビニル等が例示できる。このような、単環環状共役ジエン系化合物と共重合可能な他の単量体は、単量体総量に対して0～95モル%、より好ましくは0～90モル%となる割合で用いられるのが望ましい。

【0025】重合方法には特に制限はなく、環状共役ジエン系化合物を含む単量体を付加重合する公知の方法が採用できる。

【0026】このようにして得られた重合体は、公知の方法で水素添加することにより所望の単環環状共役ジエン系(共)重合体(D)を得ることができる。具体的には、例えばポリシクロヘキサジエンとそれからなる水素添加物は、特開平11-106571号公報に開示されている方法を用いて得ることができる。(共)重合体に含まれる炭化水素環中の二重結合の水素添加率(NMRにより測定)は、30%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは90%以上であることが望ましい。

【0027】本発明に用いられる、前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン分子量換算で5,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは15,000～300,000であり、分子量分布(Mw/Mn；MnはGPCにより測定した数平均分子量)は、5.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0以下である。ガラス転移温度(Tg；DSCにより測定)は50～200℃、好ましくは60～180℃、より好ましくは70～150℃の範囲にある。

【0028】本発明に用いられる、前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)の135℃、デカリン中で測定した極限粘度[η]は、0.01～20dl/gであることが好ましく、より好ましくは0.03～10dl/g、さらに好ましくは0.05～5dl/gである。

【0029】なお、ガラス転移温度は、可塑性剤を添加することによって調節することができる。前記重合体のガラス転移温度を調整する目的で添加する可塑性剤として

は、該重合体に添加してガラス転移温度を下げ得る化合物が制限なく全て使用できる。このような化合物としては、流動パラフィン、スピンドル油、ナフテン系油などのプロセスオイル、スクアラン、リモネンのようなテルペン系化合物、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチル酸、エルカ酸等の高級脂肪酸、前記高級脂肪酸とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、2-ブテン-1、4-ジオール等の2価、グリセリン等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、ソルビトールのような多価アルコールとのエステル、前記高級脂肪酸とアミンまたはヒドロキシアミンとにより形成されるアミドを例示することができる。

【0030】本発明で用いる環状オレフィン系重合体(A)～(D)には、必要に応じ、本発明の目的を損なわない範囲内で、他の樹脂、添加剤を配合することができる。このような樹脂、添加剤としては、ゴム成分、他の樹脂成分、石油樹脂、ワックス、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは透光性の充填剤などがあげられる。

【0031】本発明の環状オレフィン系重合体を結着樹脂として用いる場合、前記の(A)～(D)より選ばれた環状オレフィン系重合体を単独で用いても良いが、分子量の低い重合体と分子量の高い重合体を混合して用いることがより好ましい。このような分子量の低い重合体としては、重量平均分子量が1000から30,000好ましくは4000から20,000の範囲にあり、135℃、デカリン中で測定した極限粘度[η]は0.25dl/g未満であり、分子量の高い重合体の重量平均分子量は、30,000以上、好ましくは30,000から500,000の範囲にあり、極限粘度[η]が0.25dl/g以上である。

【0032】上記の高分子量の重合体は、トナーに粘性を付与し、それによりオフセット防止効果、紙やフィルム等被複写基材への接着性を向上させる。それに対して低分子量の重合体は、トナーの熔融流動性を向上させて、瞬時に熔融、凝固挙動を必要とするトナー特性を満足させる。ただ、該高分子量重合体の使用量は、50%以上になると均一混練性が極度に低下してトナー性能に支障をきたす。つまり、高品位、即ち定着強度の高く、熱応答性に優れた鮮明な画像が得られなくなる。

【0033】前記環状オレフィン系重合体(A)～(D)は、分子量分布が比較的狭いためにトナーとしての必要性能であるヒートレスボンズ性が速く、定着強度の高いトナーが製造できる。又、透明性が優れているのでポリエステル樹脂同様、カラートナーにも使用可能である。また、当該重合体はDSC法による測定では融解

熱が非常に小さく、定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0034】本発明においては、前記の特性を満足する環状オレフィン系重合体(A)～(D)と他の樹脂を混合して結着樹脂として用いたトナーも、高品位、即ち定着強度に優れ、鮮明な画像を実現する。この場合、結着樹脂中における環状オレフィン系重合体とその他の樹脂との使用割合は、前者を1～100重量部、好ましくは20～90重量部、更に好ましくは50～90重量部、後者を0～99重量部、好ましくは10～80重量部、更に好ましくは10～50重量部とするのが好ましい。前者を1重量部未満とした場合には、高品位画像を得ることが困難になる。

【0035】また、環状オレフィン系重合体に溶融空気酸化法又はグラフト変性法等により無水マレイン酸、アクリル酸のような酸無水基やカルボキシ基およびそのエステルを導入することにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性及び紙との密着性を向上させることができる。また、水酸基、アミノ基、エポキシ基の様な極性の官能基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。更に、上記のような官能基を有する重合体と炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、塩化亜鉛等の金属塩を反応させイオン架橋構造を導入したり、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートの様な架橋剤及び有機過酸化物を反応させ架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることができる。

【0036】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記結着樹脂に着色剤と電荷調整剤及び離型剤その他の添加剤を加え、従来公知の方法例えば混練り、粉碎、分級等の方法によって得ることができ、更に必要に応じて流動化剤などが添加される。

【0037】この場合、着色剤としては、カーボンブラック、ジアゾイエロー、フタロシアニンブルー、キナクリドン、カーミン6B、モノアゾレッド、ペリレン等、従来公知のものを使用することができる。

【0038】また、電荷調整剤としては、ニグロシン染料、脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン染料、アゾクロム錯体等、従来公知のものを使用することができる。

【0039】なお、本発明のトナーには、必要に応じ、加熱ローラー定着におけるオフセット防止性を高めるために、公知の機能付与剤、好ましくは融点が60～170℃のワックスを添加することができる。上記融点のワックスとしては、例えばカルナウバワックス、モンタンワックス、グリセリンモノステアレート、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

【0040】更に、本発明のトナーには、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、

ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

【0041】本発明のトナーは一成分系現像剤として、また二成分系現像剤のトナーとして使用することができる。更に、本発明のトナーは磁性粉を混入させて一成分系磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

【0042】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂として少なくとも1種の特定の環状オレフィン系重合体を含むことから、定着性、光透過性、耐トナースペント性に優れたものとなり、鮮明な高品質の画像を得ることができ、特にカラートナーに使用したときにその特徴が発揮される。

【0043】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明は、これら実施例によって何ら制限されるものではない。

<参考例1>内容積5リットルのステンレス製オートクレープに数平均分子量(Mn)が15,200、重量平均分子量(Mw)が18,000でMw/Mnが1.18のポリスチレン240g、シクロヘキサン1000g、水素化触媒(日本化学工業社製、40%ニッケル担時シリカ、アルミナ担体)36gを仕込み、系内を窒素置換する。次いで系内を1000rpmの速度で攪拌しながら、230℃、水素圧45Kg/cm²で8時間水素添加反応を行う。水素添加反応終了後、セライトで反応液をろ過し、シクロヘキサンを4000g加えた後、大過剰のメタノールに加え重合体を析出させた。得られた重合体の物性は、Mn:4,200、Mw:7,800、Mw/Mn:1.85、水素化率:100%、Tg:138℃、密度:0.95g/cm³であった。次いでこのようにして得られた樹脂に流動パラフィン%を練り込み、ガラス転移点を80℃に調整した。

【0044】<参考例2>内容積5リットルのステンレス製オートクレープに数平均分子量(Mn)が110,000、重量平均分子量が130,000でMw/Mnが1.18のポリスチレン240g、シクロヘキサン1000g、水素化触媒(日本化学工業社製、40%ニッケル担時シリカ、アルミナ担体)36gを仕込み、系内を窒素置換する。次いで系内を1000rpmの速度で攪拌しながら、230℃、水素圧45Kg/cm²で8時間水素添加反応を行う。水素添加反応終了後、セライトで反応液をろ過し、シクロヘキサンを4000g加えた後、大過剰のメタノールに加え重合体を析出させる。得られた重合体の物性は、Mn:43,000、Mw:87,000、Mw/Mn:1.85、水素化率:100%、Tg:140℃、密度:0.95g/cm³であった。次いでこのようにして得られた樹脂に流動パラフィ

ンを練り込み、ガラス転移点T_gを83°Cに調整した。
 【0045】＜評価＞調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。

(1) 定着性

それぞれの処方にて調製したトナーを用いた複写速度と定着温度とを10枚/分、110～140°Cの範囲でいずれも10°C刻みで再生紙に複写した試料を、耐磨耗性試験機を利用して消しゴムで10回摩擦した。その試料について、マクベス式反射濃度計によって印字濃度を測定した。摩擦後の印字濃度を摩擦前の濃度に対する比率(%)で表した。各温度での測定値の最低値を用いて下記基準で判定した。

○：最低値が75%以上であった。

△：最低値が65%以上75%未満であった。

×：最低値が65%未満であった。

【0046】(2) 画像鮮明度

再生紙に複写した資料をデータクエスト社製の画像見本によって測定した。複写画像の細線解像力及びグレースケールを判定項目とし、下記基準によって判定した。

細線解像力：

○：細線解像力が301ドット/インチ以上であった。

△：細線解像力が201～300ドット/インチであった。

×：細線解像力が200ドット/インチ以下であった。

グレースケール：

○：各グレースケールのステップ毎で測定した画像見本と複写画像との間の反射濃度比が75%以上であった。

△：上記反射濃度比が65%以上75%未満であった。

×：上記反射濃度比が65%未満であった。

【0047】(3) 光透過性

実施例、比較例の処方にて調製したマゼンタ色トナーを用い、各々膜厚100μmのシート状サンプルを作成した。624nmにおける光線透過率を測定し、下記基準で判定した。

○：光線透過率が11%以上であった。

△：光線透過率が8%以上11%未満であった。

×：光線透過率が8%未満であった。

【0048】(4) 耐トナースペント性

現像剤ボックスの中にトナーとフェライトキャリアを所定量入れ、1週間攪拌・摩擦処理したトナー付着キャリアを5g計り取る。それを石鹼水に入れて、静電気にて表面付着したトナーを除去し、マグネットにてキャリア磁性粉のみを取り出す。その磁性粉をアセトン中に浸漬し、表面融着のスペントトナーを溶解除去し、浸漬処理前後の重量変化を測定し、下記基準で判定した。

○：重量変化が2%未満であった。

△：重量変化が0.2～0.5%未満であった。

×：重量変化が0.5%以上であった。

【0049】(5) 保存性

トナー凝集率をもって評価した。トナー2gをサンプル管に取り、タッピングデンサーで500回タッピングした後、60°C、20%RH下で2時間放置する。これを48メッシュの篩に入れ、一定の振動で篩ってメッシュ上に残留したトナー量の割合を測定し、トナー凝集率とした。トナー凝集率は、下記基準で判定した。

◎：凝集率が15重量%未満であった。

○：未滴凝集率15～45重量%未満であった。

△：凝集率が45～60重量%未満であった。

×：凝集率が60重量%以上であった。

【0050】＜実施例1＞電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、T_m:75°C)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、マゼンタ顔料5重量%及び結着樹脂として参考例1の樹脂87重量%を混合し、二本ロールにて130°Cで熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0051】＜実施例2＞電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、T_m:75°C)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、マゼンタ顔料5重量%及び結着樹脂として参考例1の樹脂57重量%と参考例2の樹脂30重量%を混合し、二本ロールにて130°Cで熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0052】＜実施例3＞磁性粉40重量%、電荷調整剤5重量%、ポリエチレンワックス(Mw:4600、Mn:1000、T_m:75°C)2.5重量%、疎水性シリカ0.5重量%、炭酸カルシウム2.0重量%及び結着樹脂とし参考例1の樹脂を50重量%を混合し、二本ロールにて150°Cで熔融混練した後冷却凝固し、それを粗粉碎した後ジェットミルにより微細化分級した後、平均粒径約10μmに調製してトナーを作成した。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0053】＜比較例1＞結着樹脂としてポリエステル樹脂(花王社製、タフトンTMNE2155)を用いる以外はすべて実施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0054】＜比較例2＞結着樹脂としてスチレンアクリル樹脂(日本カーバイド工業製、NC100)を用いる以外はすべて実施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナーを、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。その結果を表1にまとめて示す。

【0055】＜比較例3＞結着樹脂としてエチレンとノ
ルボルネンのランダム共重合体（Mw：6000、M
n：3200、Tg：65℃）を用いる以外はすべて実
施例1と同じ方法でトナーを得た。調製されたトナー *

＊を、市販の電子写真複写機に入れて性能試験を行った。
その結果を表1にまとめて示す。

【0056】

【表1】

	定着性	画像鮮明度		光透過性	耐トナー スベント 性	保存性
		細線解像力	グレース ケール			
実施例1	○	○	○	○	○	◎
実施例2	○	○	○	○	○	◎
実施例3	○	○	○	—	○	◎
比較例1	×	△	△	○	×	○
比較例2	×	×	×	×	×	○
比較例3	○	○	○	○	○	△